



03500.017563

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of: )  
: Examiner: Unassigned  
SHINJI ERITATE, ET AL. )  
: Group Art Unit: 1755  
Application No.: 10/665,571 )  
: Filed: September 22, 2003 )  
: For: COMPOSITION FOR FORMING )  
: PIEZOELECTRIC FILM, )  
: PRODUCING METHOD FOR )  
: PIEZOELECTRIC FILM, )  
: PIEZOELECTRIC ELEMENT )  
: AND INK JET RECORDING )  
: HEAD ) February 9, 2004

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

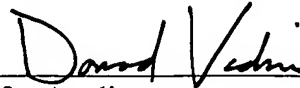
Sir:

In support of Applicants' claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed is  
a certified copy of the following foreign application:

Japan 2002-275599, filed September 20, 2002.

Applicants' undersigned attorney may be reached in our Washington D.C. office by telephone at (202) 530-1010. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Damond Vadnais", written over a horizontal line.

Attorney for Applicants

Damond E. Vadnais

Registration No. 52,310

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO  
30 Rockefeller Plaza  
New York, New York 10112-3800  
Facsimile: (212) 218-2200

DEV/vc

DC\_MAIN 157156v1

03500.017563/CF0 17563 US  
Appln. No.: 10/665, 571  
Filed: September 22, 2003  
Applicant: Shinji Eritate, et al.

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 2 年 9 月 2 0 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 2 7 5 5 9 9  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 2 - 2 7 5 5 9 9 ]

出 願 人  
Applicant(s): キヤノン株式会社  
富士化学株式会社

2 0 0 3 年 1 0 月 7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 2 4 8 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 4679056

【提出日】 平成14年 9月20日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 41/00

【発明の名称】 圧電体素子形成用組成物および圧電体素子の製造方法、  
および該圧電体素子を備えたインクジェット式記録ヘッ  
ド

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会  
社内

【氏名】 襟立 信二

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会  
社内

【氏名】 小林 本和

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会  
社内

【氏名】 久保田 純

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市都島区東野田町3丁目2番33号 富士化  
学株式会社内

【氏名】 内田 文生

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市都島区東野田町3丁目2番33号 富士化  
学株式会社内

【氏名】 清水 千恵美

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 大阪府大阪市都島区東野田町 3 丁目 2 番 3 3 号 富士化学株式会社内

**【氏名】** 前田 憲二

**【特許出願人】**

**【識別番号】** 000001007

**【氏名又は名称】** キヤノン株式会社

**【特許出願人】**

**【識別番号】** 391003598

**【氏名又は名称】** 富士化学株式会社

**【代理人】**

**【識別番号】** 100088328

**【弁理士】**

**【氏名又は名称】** 金田 暢之

**【電話番号】** 03-3585-1882

**【選任した代理人】**

**【識別番号】** 100106297

**【弁理士】**

**【氏名又は名称】** 伊藤 克博

**【選任した代理人】**

**【識別番号】** 100106138

**【弁理士】**

**【氏名又は名称】** 石橋 政幸

**【手数料の表示】**

**【予納台帳番号】** 089681

**【納付金額】** 21,000円

**【提出物件の目録】**

**【物件名】** 明細書 1

**【物件名】** 図面 1

【物件名】 要約書 1  
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 圧電体素子形成用組成物および圧電体素子の製造方法、および該圧電体素子を備えたインクジェット式記録ヘッド

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 圧電体素子を形成するための有機金属化合物溶液よりなる圧電体素子形成用組成物において、該溶液中に安定化剤として、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセンを含有することを特徴とする圧電体素子形成用組成物。

【請求項 2】 前記1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセンを、圧電体素子組成物中の総金属原子のモル数に対し、0.005倍モル以上、5.0倍モル以下の含有量であることを特徴とする請求項1記載の圧電体素子形成用組成物。

【請求項 3】 前記圧電体素子形成用組成物が、Pb及びLa、Zr、Tiの元素から少なくとも1種類以上を構成元素として含むことを特徴とする請求項1または2記載の圧電体素子形成用組成物。

【請求項 4】 請求項1～3に記載の圧電体素子形成用組成物を耐熱性基板に塗布し、空气中、酸化雰囲気中又は含水蒸気雰囲気中で加熱する工程を所望の厚さの膜が得られるまで繰り返し、少なくとも最終工程における加熱中或いは加熱後に該膜を結晶化温度以上で焼成することを特徴とする圧電体素子の製造方法。

【請求項 5】 請求項4記載の圧電体素子の製造方法により製造された圧電体素子を備えたインクジェット式記録ヘッドにおいて、圧力室が形成された圧力室基板と、前記圧力室の一方の面に設けられた振動板と、前記振動板の前記圧力室に対応する位置に設けられ、当該圧力室に体積変化を及ぼすことが可能に構成された前記圧電体素子と、を備えたことを特徴とするインクジェット式記録ヘッド。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ゾルゲル法による圧電体素子形成用組成物および圧電体素子の製造方法、および該圧電体素子を備えたインクジェット式記録ヘッドに関する。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

圧電体素子は、強誘電性あるいは常誘電性の結晶化した圧電性セラミックスにより構成されている。圧電性セラミックスの組成は一般にチタン酸ジルコニウム酸鉛（以下「PZT」という）を主成分とする二成分系、またはこの二成分系のPZTに第三成分を加えた三成分系からなる。二成分系PZTを用いた強誘電体が、Applied Physics Letters 1991.vol58 No11 pp1161-1163に記載されている。

#### 【0003】

これら金属酸化物型の圧電体薄膜の製法としては、スパッタリング法、MOCVD法、ゾルゲル法などが挙げられる。

またゾルゲル法により成膜された圧電体素子を用いたインクジェット式プリンターヘッドが開示されている。たとえば特開平9-92897号公報、特開平10-139594号公報、特開平10-290035号公報などには、ゾルゲル法を利用し、下部電極上に圧電体材料を含むゾルを複数回に分けて塗布し加熱処理を繰り返すことにより、インクジェット式プリンターヘッドに用いられる圧電体素子の圧電体薄膜を形成する方法が開示されている。

#### 【0004】

しかし、ゾルゲル法による圧電体素子形成用組成物として、通常金属錯体や有機酸金属塩をそのまま溶剤に溶解して用いるだけでは、有機金属化合物の加水分解速度が違いため、それぞれが単独の金属酸化物を生成することにより、均一な組成になりにくい。また、焼成時には、それらの金属酸化物の固相反応で複合化するが、それぞれの揮発性の違いから、その薄膜の組成を均一に制御することが困難であった。また、成膜時には微細な粉状の膜となり易く、導通を生じ易い等の問題があるなど、目的とする性能の圧電体素子の作製は困難であった。

#### 【0005】

これらの問題に関して、急速な加水分解をコントロールするために安定剤を添



加することが知られており、塗布液の安定化に寄与し、成膜の安定化につながるとされている。

従来、安定化剤として、 $\beta$ -ジケトン類、ケトン酸類、これらのケトン酸の低級アルキルエステル類、オキシ酸類、これらのオキシ酸の低級アルキルエステル類、オキシケトン類、 $\alpha$ -アミノ酸類、アルカノールアミン類等が使用されている。

#### 【0006】

例えば、上記安定化剤は金属アルコキシドおよび／または金属塩をキレート化して安定化し、加水分解反応速度を遅くするものである。例えば、Ti、Zrなどのアルコキシドをアセチルアセトンと反応させ、加水分解反応速度を遅くすることにより、緻密な膜を得ることを目的に添加される。

#### 【0007】

しかし、上記の安定化剤を使用しても、焼成時にアルコキシドから酸化物への転化が不完全で、微細な小粒子からなる緻密化の不完全な膜が生成し、より揮発性の金属成分の損失による組成変動や、圧電性にばらつきが起こる原因となるなど、なお満足できる結果が得られていない場合がある。

また、上記の安定化剤を使用して成膜すると薄膜形成粒子の粒径が不均一であるという欠点がある。このように表面形態が不均一な薄膜では、圧電性も場所により不均一なものとなる場合がある。

#### 【0008】

また、圧電体素子を製造する観点から、形成される一層の膜厚は大きい方が、効率がよく、そのための工夫が必要であるとされている。

アクチュエータとして使用するためには、膜の表面で圧電体素子としての特性を均一に示し、さらに耐久性の優れた、緻密な膜が求められている。

さらに、厚膜を成膜すると、膜内にクラックが発生するといった欠陥も生じ、アクチュエータとしての特性も不十分であった。

#### 【0009】

また、従来の圧電体素子形成用組成物の製造方法では、長期間保存した場合、液中の重合反応等により、沈殿の発生の問題などがあり、長期的に安定して使用

することができない場合がある。

【0010】

【特許文献1】

特開平9-92897号公報

【特許文献2】

特開平10-139594号公報

【特許文献3】

特開平10-290035号公報

【非特許文献1】

Applied Physics Letters 1991.vol58 No11 pp1161-1163

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような課題に対処するためになされたもので、厚膜で形成されており、表面形態の不均一部分が少なく、かつ良好な圧電特性を保持した圧電体素子、および本素子を用いたインクジェット式記録ヘッドの製造方法、および圧電体素子形成用組成物を提供することを目的としている。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明は安定化剤として1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセンを用いる。これは、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセンからの電子供与により、金属アルコキシドおよび／または金属塩を安定化させるものである。

同時に金属アルコキシドおよび／または金属塩の反応性、溶解度を変化させ、ゾル合成時の加水分解、縮重合反応の速度、それによる反応生成物の構造の制御を狙ったものである。これにより、圧電体素子の特性向上、圧電体素子形成用組成物の保存性の改善、インクジェット式記録ヘッドの性能向上が認められることを見出し、本発明に到達した。

【0013】

本発明の圧電体素子形成用組成物は、圧電体素子を形成するための有機金属化合物溶液よりなる圧電体素子形成用組成物において、該溶液中に安定化剤として

、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセンを含有することを特徴とする。

本発明の圧電体素子形成用組成物は、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセンの含有量を、圧電体素子組成物中の総金属原子のモル数に対し、0.005倍モル以上、5.0倍モル以下の含有量であることを特徴とする。

#### 【0014】

本発明の圧電体素子形成用組成物は、Pb及びLa、Zr、Tiの元素から少なくとも1種類以上を構成元素として含むことを特徴とする。

本発明の圧電体素子の製造方法は、前述の圧電体素子形成用組成物を耐熱性基板に塗布し、空气中、酸化雰囲気中又は含水蒸気雰囲気中で加熱する工程を所望の厚さの膜が得られるまで繰り返し、少なくとも最終工程における加熱中或いは加熱後に該膜を結晶化温度以上で焼成することを特徴とする。

#### 【0015】

本発明のインクジェット式記録ヘッドは、前述の圧電体素子の製造方法により製造された圧電体素子を備えたインクジェット式記録ヘッドにおいて、圧力室が形成された圧力室基板と、前記圧力室の一方の面に設けられた振動板と、前記振動板の前記圧力室に対応する位置に設けられ、当該圧力室に体積変化を及ぼすことが可能に構成された前記圧電体素子と、を備えたことを特徴とする。

#### 【0016】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施するための形態について説明する。

図1は、本発明の圧電体素子の一実施形態の構成を示す図である。同図において、1は基板である。

シリコン(Si)やタングステン(W)などからなる半導体基板が好ましく用いられるが、ジルコニアやアルミナ、シリカなどのセラミックを用いても構わない。また最表面に酸化物層、窒化物層などが形成されていても構わない。

図1において2、4は、それぞれ下部電極、上部電極であり本発明では5～500nm程度の導電層よりなる。具体的には、Ti、Pt、Ta、Ir、Sr、In、Sn、Au、Al、Fe、Cr、Niなどの金属およびこれらの酸化物が1種あるいは2種以上が積層して用いられる。

これらの金属、酸化物は基板上にゾルゲル法などにより塗工、焼成して形成しても良いし、スパッタ、蒸着などにより形成してもよい。また下部電極、上部電極とも所望の形状にパタンニングして用いても良い。

図1において3は圧電体薄膜であり、本発明ではPb以外に、La、Zr、Tiの元素から少なくとも1種類以上を構成元素として含むものをゾルゲル法により製造し用いる。即ち溶媒にPb、La、Zr、Ti、などのアルコキシド及び／又は金属塩を溶媒に溶解させた後、水を加え加水分解させた塗工液を基板上に塗工し乾燥、及びその後の熱処理工程による焼成を行うことにより得ることができる。

#### 【0017】

Pb、La、Zr、Ti以外に微量の元素でドーピングを行っても良い。具体的な例としてはCa, Sr, Ba, Sn, Th, Y, Sm, Ce, Bi, Sb, Nb, Ta, W, Mo, Cr, Co, Ni, Fe, Cu, Si, Ge, Sc, Mg, Mnなどが挙げられる。その含有量は、一般式 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$  (式中、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ )

における金属原子の原子分率で0.05以下である。

#### 【0018】

圧電体薄膜の各成分金属の原料として使用する有機金属化合物を、適当な有機溶剤と一緒に分散して、圧電体材料である複合有機金属酸化物（2以上の金属を含有する酸化物）の前駆体を含有する原料ゾルを調製する。また、ゾルの溶剤は分散性、塗布性を考慮して、公知の各種溶剤から適宜選択される。

#### 【0019】

用いられる溶媒としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、s-ブタノール、t-ブタノール等のアルコール系溶剤、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル系溶剤、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール等のセロソルブ系、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等の多価アルコール、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン系などのアミド系溶剤、アセトニトリル等のニトリル系溶剤が挙げ

られる。これらの中で好ましくはアルコール系溶剤である。本発明におけるゾルゲル法において用いられる溶媒の量は、金属アルコキシドに対して通常5倍モルから200倍モルであり、好ましくは10倍モルから100倍モルである。溶媒の量が多すぎるとゲル化が起こりにくくなり、少なすぎると加水分解時の発熱が激しくなる。

またPbのアルコキシド化合物としては鉛2-エトキシエトキシド、鉛メトキシド、鉛エトキシド、鉛n-プロポキシド、鉛i-プロポキシド、鉛n-ブトキシド、鉛i-ブトキシド、鉛t-ブトキシド、などその他各種アルコキシドおよびそのアルキル置換体などが挙げられる。

またPbの無機塩化合物、具体的には塩化物、硝酸塩、リン酸塩、硫酸塩などまた有機塩化合物は具体的にはギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩、リンゴ酸塩などの各種カルボン酸塩、ヒドロキシカルボン酸塩、またアセチルアセトナート錯体などを溶媒と混合してアルコキシドをin situ合成して用いても良い。La、Mg、Zr、Ti、Nbも同様のアルコキシド化合物または無機塩を用いることができる。これらのPb、La、Mg、Zr、Ti、Nbのアルコキシド溶液または無機塩を前記溶媒に溶解し、加水分解を行うことにより高分子化し圧電体薄膜の塗工液を得る。

#### 【0020】

なお、原料の有機金属化合物は、上述したような1種類の金属を含有する化合物の他に、2種以上の成分金属を含有する複合化した有機金属化合物であってもよい。かかる複合化有機金属化合物の例としては、 $PbO_2 [Ti(OC_3H_7)_3]_2$ 、 $PbO_2 [Zr(OC_4H_9)_3]_2$ などが挙げられる。なお、本発明で有機金属化合物とは金属と有機基を含有する広義の意味として用いており、炭素-金属結合を有する狭義の意味で用いているのではない。

#### 【0021】

上記各金属の仕込み比は、例えばPb、La、Zr、Tiを用いる場合、 $Pb_{(1-x)}La_x(Zr_yTi_{1-y})O_3$  (式中、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ ) でもよいが、成膜時の焼成過程においてPbの消失がおこるため、あらかじめ塗工液作製時にPbの量を増やしておくことが好ましい。具体的には、 $Pb_{(1-x)}La_x(Zr_yTi_{1-y})O_3$  (式中、 $0 \leq x < 1$

、 $0 \leq y \leq 1$ ) においてPbのモル比を5%~30%の範囲で増やして構わない。

次に、安定化剤を、上記混合溶液中に添加して安定化する。金属-酸素-金属結合を、全体としてゆるやかに重合させておくものである。なお、安定化剤を多量に供給すると加水分解が適切に行われない場合があり、また溶解度の問題から沈澱が生ずることもある。

#### 【0022】

本発明においては、この強誘電体薄膜形成用組成物の有機金属化合物溶液中に、安定化剤として、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセンを添加する。有機金属化合物溶液中の1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセンの含有量が少な過ぎるとこれらを添加したことによる改善効果が十分に得られず、多過ぎると、粘度が上昇し成膜性が劣るといった問題が生じることから、この含有量は、総金属原子のモル数に対し、0.005倍モル以上、5.0倍モル以下、特に0.05倍モル以上、2.5倍モル以下の濃度であることであることが好ましい。

また、安定化剤として従来用いられている、 $\beta$ -ジケトン類（例えば、アセチルアセトン、ヘプタフルオロブタノイルピバロイルメタン、ジピバロイルメタン、トリフルオロアセチルアセトン、ベンゾイルアセトン等）、ケトン酸類（例えば、アセト酢酸、プロピオニル酢酸、ベンゾイル酢酸等）、これらのケトン酸のメチル、プロピル、ブチル等の低級アルキルエステル類、オキシ酸類（例えば、乳酸、グリコール酸、 $\alpha$ -オキシ酪酸、サリチル酸等）、これらのオキシ酸の低級アルキルエステル類、オキシケトン類（例えば、ジアセトンアルコール、アセトイン等）、 $\alpha$ -アミノ酸類（例えば、グリシン、アラニン等）、アルカノールアミン類（例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノエタノールアミン）等を併用しても良い。

#### 【0023】

本発明において用いられる安定化剤の量は、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセンと、上記の従来用いられている安定化剤を併用した場合、総金属原子のモル数に対し、通常0.05倍モルから5倍モルであり、好ましくは0.1倍モルから1.5倍モルである。

その場合の併用する従来の安定化剤の添加量は、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-

ウンデセンに対して、通常 0.01 倍モルから 20 倍モルであり、好ましくは 0.05 倍モルから 10 倍モルである。

金属アルコキシドおよび／または金属塩を含む溶液の加水分解には、例えば金属アルコキシドおよび／または金属塩の 0.05 モル倍～30 モル倍の水が用いられ、より好ましくは 0.5 モル倍～15 モル倍の水が用いられる。この加水分解には、酸触媒および／または塩基触媒を用いるようにしてもよい。好ましくは、酸触媒として金属塩、ハロゲン化物、硫酸、硝酸、塩酸などの鉱酸や酢酸などの有機酸が用いられる。また、塩基触媒としては、乾燥、焼成により容易に除去できるアンモニアが用いられることが多い。

#### 【0024】

この加水分解反応速度は、金属アルコキシドおよび／または金属塩の種類、溶媒の種類、金属アルコキシドおよび／または金属塩に対する水の濃度、金属アルコキシドおよび／または金属塩の濃度、触媒、金属アルコキシドおよび／または金属塩のキレート化による安定化などにより制御することができる。

上記金属組成の溶液を加水分解後、沸点 100℃以下の溶媒を完全に除去し、沸点 100℃以上の溶媒を 50%以上の量を加える。用いられる溶媒としては、1-メトキシ-2-プロパノール、2-エトキシエタノール、3-メトキシ-3-メチルブタノールなどのセロソルブ系、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどの多価アルコール、テルピネオール、パイン油、ラベンダー油などの香料油が挙げられる。好ましくは、セロソルブ系溶媒である。また、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピロリドン誘導体等の高分子樹脂、ロジン、ロジン誘導体などを塗布性が向上する目的で用いても良い。

その後、さらに安定剤を所定量添加することにより、塗布性、表面形態の向上効果を損なうことなく、原料溶液の加水分解速度、重縮合速度等を抑え、その経時変化安定性を改善することができる。

#### 【0025】

上記塗工液は、基板上に形成された下部電極の上に塗工し乾燥させる。塗工方法は、スピンコート、ディップコート、バーコート、スプレーコートなど公知の塗工方法を用いることができる。この際の相対湿度は60%以下が好ましい。60%以上であると基板上の塗工液の加水分解が速く進行してしまい析出物が見られることがあり好ましくない。

乾燥後の1層あたりの膜厚は特に問わないが、 $0.01\mu\text{m}$ ~ $5\mu\text{m}$ が好ましい。また総膜厚としては $1\mu\text{m}$ ~ $30\mu\text{m}$ あたりが好ましい。

#### 【0026】

乾燥は200℃以下の温度で行う。なお、この際には、25℃での相対湿度が10~70%の気体の存在下で行う。70%以上であると基板上の塗工液の加水分解が速く進行してしまいクラックの原因となり好ましくない。また10%以下であると逆に加水分解が全く進行しなく、後述する焼成時の温度が上昇し好ましくない。この乾燥には、乾燥機、ドライヤー、ホットプレート、管状炉、電気炉などを用いることができる。また25℃での相対湿度が10~70%の気体は、所望の気体を水中にバブリングさせることにより得られる。また加湿器などを用いて調整した気体を導入しても良い。

#### 【0027】

続いて200℃~500℃の範囲で仮焼成を行う。この際には、25℃での相対湿度が70~99%の気体の存在下で行う。70%以下では加水分解が進行せず好ましくない。この仮焼成には、乾燥機、ドライヤー、ホットプレート、管状炉、電気炉などを用いることができる。また25℃での相対湿度が70~99%の気体は、所望の気体を水中にバブリングさせることにより得られる。また加湿器などを用いて調整した気体を導入しても良い。

#### 【0028】

更に500℃~800℃の範囲で本焼成を行う。この際には、25℃での相対湿度が70~99%の気体の存在下で行う。70%以下では加水分解が進行せず好ましくない。この本焼成には、管状炉、電気炉などを用いることができる。また25℃での相対湿度が70~99%の気体は、所望の気体を水中にバブリングさせることにより得られる。また加湿器などを用いて調整した気体を導入しても



良い。

### 【0029】

前記水分を含有した気体は塗工表面を一定の速度で流れていることが好ましい。滞留してしまうと塗工液の加水分解が滞り好ましくない。基板上の好ましい流速は $0.5\text{cm/sec} \sim 50\text{cm/sec}$ である。但し基板の面積が微少であり水分を含有した気体が大過剰に存在する場合は滞留していても影響ない。

上記塗工液により形成される1層あたりの焼成後膜厚は特に問わないが $0.01\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 、好ましくは作業性を考慮して $0.02\mu\text{m} \sim 0.9\mu\text{m}$ の範囲で選択するのがよい。この操作を繰り返すことにより任意の膜圧の圧電体薄膜を得ることができる。乾燥工程は各層ごとに行わなければならないが、仮焼成、本焼成は各層ごとに行っても良いし数層おきにまとめて行っても良い。また本焼成は一番最後に行うだけでも良い。

### 【0030】

乾燥工程から本焼成までに基板表面に存在する気体は、酸素含有雰囲気为好ましく、酸素濃度としては20%~100%の間がよい。20%より少ないと焼結が進まずペロブスカイト構造をとらなくなり所望の性能が現れず好ましくない。

また、焼成の際に、段階的な昇温を行うようにしてもよい。このような焼成により、有機成分がほぼ消失して、緻密な構造の圧電体膜が得られる。

図2は、本発明の実施形態の1例を示し、圧電体素子がアクチュエータに用いられたインクジェット式プリンターヘッドの一部を拡大して模式的に示す図である。プリンターヘッドの基本構成は、従来と同様であり、ヘッド基台5と振動板7および圧電体素子とから構成されている。ヘッド基台5には、インクを噴射する多数のインクノズル（図示せず）、それぞれのインクノズルに個別に連通する多数のインク経路（図示せず）、および、それぞれのインク経路に個別に連通する多数のインク室6が形成されており、ヘッド基台5の上面全体を覆うように振動板7が取り付けられ、この振動板7によってヘッド基台5の全てのインク室6の上面開口が閉塞されている。振動板7上には、それぞれのインク室6と個別に対応した位置に、振動7に振動駆動力を与えるための圧電体素子8が被着形成されている。そして、多数の圧電体素子8を電源9を制御して、所望の選択された圧

電体素子 8 に電圧を印加することにより、圧電体素子 8 を変位させて、その部分の振動板 7 を振動させる。これにより、振動板 7 の振動に対応した部分のインク室 6 の容積が変化して、インク経路を通してインクノズルからインクが押し出されて印刷が行われることになる。

### 【0031】

#### 【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

### 【0032】

(塗工液製造例 1～7) 本製造例は、表 1 に示すように圧電体薄膜用の塗工液として金属組成が  $Pb_{1+x-y}La_yZr_{0.52}Ti_{0.48}$  (式中、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $0 \leq y < 1$ ) で表されるの塗工液を以下の通り作製した。

### 【0033】

酢酸鉛水和物(Pb)および酢酸ランタン水和物(La)を混合し脱水し、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(DBU)および1-メトキシ-2-プロパノール(溶剤1)を混合し反応させる。以後、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセンをDBUと略記する。その後、ジルコニアテトラn-ブトキシド0.52mol、チタンn-ブトキシド0.48molを加えて更に加熱し反応させ、原料金属化合物を互いに複合化させた。次に、水、エタノール(溶剤2)を添加し、加水分解反応を行った。その際、酢酸やアセチルアセトンを加えた。また成膜補助剤としてポリビニルピロリドン K-30(PVP)を加えたもの(製造例 5, 6, 7)も用意した。その後、沸点100℃以下の溶媒をロータリーエバポレーターで完全に取り除き、ジエチレングリコールモノエチルエーテル(溶剤3)を添加して上記組成式に換算した金属酸化物濃度が10wt%になるように調製した。

### 【0034】

【表 1】

製造例	Pb (mol)	La (mol)	DBU (mol)	溶剤1 (mol)	水 (mol)	溶剤2 (mol)	酢酸 (mol)	アセチルアセ トン (mol)	PVP (mol)	溶剤3 (mol)
1	1.03	0	7.0	16	5.0	10	7.0	0	0	11
2	1.05	0.01	0.1	13	9.0	7.0	0	1.5	0	16
3	1.15	0	0.8	10	7.0	7.0	3.0	0.5	0	15
4	1.20	0	2.0	10	4.5	5.0	4.0	0.7	0	12
5	1.17	0.01	1.2	12	6.0	15.0	7.5	1.2	0.01	12
6	1.06	0	0.3	10	10	8.0	0	1.0	0.6	13
7	1.04	0	10.0	18	4.0	10	5.0	0	0.01	13

(製造比較例 1) 本製造例は、DBU のかわりにジイソプロピルエチルアミンを添加した点を除いて、製造例 2 と同様にして、圧電体薄膜用の塗工液を作成した。

## 【0035】

(製造比較例 2) 本製造例は、酢酸鉛水和物(Pb)および酢酸ランタン水和物(La)を混合し脱水しておいたものに、ジルコニアイソプロポキシドおよびチタニイソプロポキシドを加えて反応し、その後DBU のかわりにジアミノエタノールを添加する点を除いて、製造例 5 と同様にして、圧電体薄膜用の塗工液を作成した。

## 【0036】

(製造比較例 3) 本比較例は、DBU を添加せずに合成した点を除いて、製造例 2 と同様にして、圧電体薄膜用の塗工液を作成した。この塗工液を放置すると、白色結晶物が析出した。

## 【0037】

(実施例 1～5) 図 3、図 4 に示すような裏面の一部がくり抜かれたジルコニアの基板(3cm角)の表面に 上記塗工液製造例 1、3、4、6、7 で得られた塗工液を、スピンコート法によって塗布し、25℃で相対湿度 35%の空気を、100℃の温度、空気中において 5 分間乾燥した(乾燥工程)。その後、直径 5cm 長さ 100cm (内ヒーター部 30cm) の管状炉に 25℃で相対湿度 80%の酸素 30%、窒素 70%含有気体を流速 20cm/sec で流しながら 400℃5 分(仮焼成工程)、同じ雰囲気下で 650℃5 分間熱処理した(本焼成工程)。この塗布と加熱を 3

回繰り返した後、最後に、上記管状炉で 25℃で相対湿度 75%の酸素30%、窒素70%含有気体雰囲気下、700℃にて40分間焼成し（本焼成工程）、その後同湿度環境下で室温まで冷却し（冷却工程）、本発明の圧電体素子を得た。

（図5）圧電体薄膜の中間部の金属組成を分析したところ $\text{Pb}_{1.0}\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}$ であった。

3回塗布焼成後の膜厚は次の通りである。（表2）

【0038】

【表2】

実施例	塗工液製造例	膜厚 $\mu\text{m}$
1	1	1.45
2	3	0.98
3	4	1.26
4	6	1.47
5	7	1.58

（実施例6～7）

実施例1～4と同様の基板に 上記塗工液製造例2、5で得られた塗工液を、スピコートによって塗布し、25℃で相対湿度50%、100℃、空気中において5分間乾燥した（乾燥工程）。その後、直径5cm 長さ100cm（内ヒーター部30cm）の管状炉に25℃で相対湿度90%、酸素30%窒素70%含有気体雰囲気下で300℃20分間加熱（仮焼成工程）し、この塗布と加熱を3回繰り返した後、最後に薄膜を結晶化させるために上記管状炉に25℃で相対湿度70%の酸素40%、窒素60%含有気体雰囲気下、750℃40分間焼成（本焼成工程）し、その後同湿度環境下で室温まで冷却した（冷却工程）。 本発明の圧電体素子を得た。圧電体薄膜の中間部の金属組成を分析したところ $\text{Pb}_{0.99}\text{La}_{0.01}\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}$ であった。

【0039】

3回塗布焼成後の膜厚は次の通りである。（表3）

【0040】

【表 3】

実施例	塗工液製造例	膜厚 $\mu\text{m}$
6	2	0.79
7	5	1.43

## (実施例 8)

本実施例は、乾燥時には  $25^{\circ}\text{C}$  で相対湿度 60% の空気を、 $150^{\circ}\text{C}$  での乾燥において 5 分間用いたこと、その後、 $25^{\circ}\text{C}$  で相対湿度 80% の空気を、 $400^{\circ}\text{C}$  から  $600^{\circ}\text{C}$  まで昇温速度  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  昇温し、 $650^{\circ}\text{C}$  に至ったとき 10 分間熱処理した際に用いた点を除いて、実施例 6 と同様にして、本発明の圧電体素子を得た。圧電体薄膜の中間部の金属組成を分析したところ  $\text{Pb}_{0.99}\text{La}_{0.01}\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}$  であった。10 回塗布焼成後の膜厚は  $2.71\mu\text{m}$  であった。

## 【0041】

## (実施例 9)

実施例 1 において基板をジルコニア製から Si ウエハーに変更した以外は同様に製造した。(図 5) 3 回塗布焼成後の膜厚は  $1.22\mu\text{m}$  であった。

## 【0042】

## (比較例 1 ~ 2)

製造比較例 1、2 で得られた塗工液を用いて、実施例 5、6 と同様にして圧電体素子を得た。

## 【0043】

## 評価

実施例 1 ~ 9、比較例 1、2 の圧電体素子を各 30 個作成し、以下のように評価した。

上部電極と下部電極間に 10V で 10kHz を印加した際の変位量をレーザードップラー法により測定した。各 30 個の素子における初期変位量と 720 時間動作後変位量の平均値および標準偏差の結果を表 4 に示す。

表 1 よりわかるように比較例にくらべ変位量が多いことがわかりかつ 720 時間の耐久試験後も良好に動作していることがわかる。なおかつ比較例に比べ、圧電特性の不均一性の小さい素子が得られた。

【0044】

【表 4】

	初期変位		720 時間動作後変位	
	平均変位量( $\mu$ m)	標準偏差	平均変位量( $\mu$ m)	標準偏差
実施例 1	1.21	0.52	1.10	0.58
実施例 2	0.81	0.47	0.76	0.49
実施例 3	0.88	0.44	0.80	0.50
実施例 4	0.62	0.48	0.55	0.54
実施例 5	0.78	0.61	0.62	0.67
実施例 6	0.82	0.51	0.79	0.54
実施例 7	1.08	0.53	1.05	0.54
実施例 8	1.42	0.55	1.39	0.58
実施例 9	0.87	0.54	0.83	0.57
比較例 1	0.52	0.62	0.31	0.63
比較例 2	0.73	0.79	0.44	0.85

#### その他の評価

実施例 1、比較例 1 で作製した圧電体素子における印加電界に対する分極特性を測定した。測定は R a d i a n t s 社製 H V S - 6 0 0 0 を用いて素子に 20 V 印加しヒステリシス曲線を得た。これを図 8 に示す。

この図より実施例 1 は比較例 1 に比べて残留分極が大きいことがわかる。このような顕著なヒステリシス特性は記憶素子となり得るため、複数並べて個別に電圧を印可可能にすることでメモリとして用いることも可能である。即ち記録したい情報にあわせて駆動信号を供給して書き込みを行い、分極方向を検出して読みとりを行うことにより、書き換え可能なメモリとして使用することが可能である。このようなメモリとして用いる場合の圧電体薄膜の膜厚は  $0.1\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$  が好ましい。

【0045】

上記のように本発明で製造した圧電体素子は、インクジェット式記録ヘッドの圧電体素子だけでなく、メモリ、コンデンサ、センサ、光変調器などの装置に用

いることが可能である。

#### 【0046】

#### 【発明の効果】

以上詳述した通り、本発明によれば、厚膜で形成されており、表面形態の不均一部分が少なく、かつ良好な圧電特性を保持した圧電体素子、および本素子を用いたインクジェット式記録ヘッドの製造方法、および圧電体素子形成用組成物が提供される。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

本発明の圧電体素子の概略を示す断面図。

##### 【図2】

本発明の圧電体素子をインクジェット式プリンターヘッドのアクチュエータとした際の概略を示す断面図

##### 【図3】

実施例1～9、比較例1、2で用いた基板の概略を示す斜視図

##### 【図4】

実施例1～9、比較例1、2で用いた基板の概略を示す断面図

##### 【図5】

実施例1～9、比較例1、2で作製した圧電体素子の概略を示す断面図

##### 【図6】

インクジェット式記録ヘッドの評価で用いたヘッドの概略を示す断面図

##### 【図7】

インクジェット式記録ヘッドの評価で用いたヘッドの概略を示す斜視図

##### 【図8】

実施例1、比較例1のヒステリシス曲線

#### 【符号の説明】

- 1     基板
- 2     下部電極
- 3     圧電体薄膜

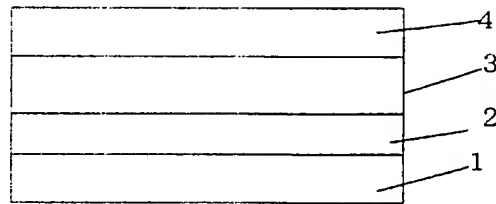
- 4 上部電極
- 5 ヘッド基台
- 6 インク室
- 7 振動板
- 8 圧電体素子
- 9 電源
- 1 0 ノズル
- 1 1 インク導入管



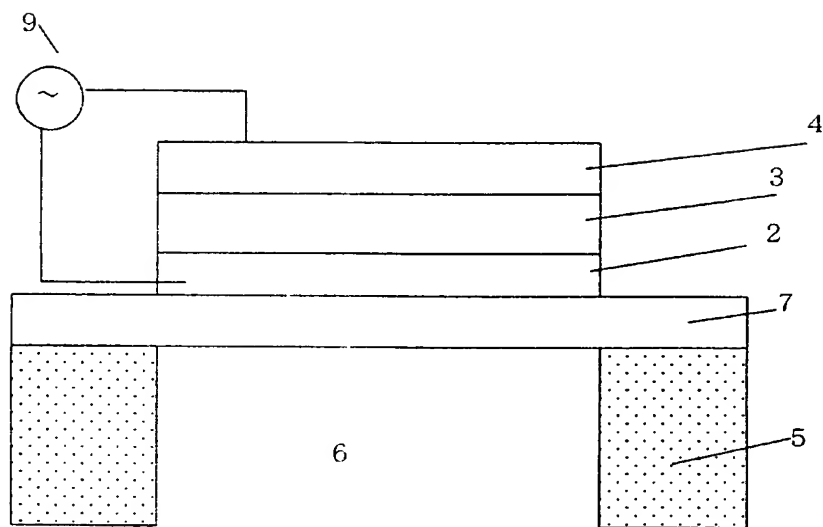
【書類名】

図面

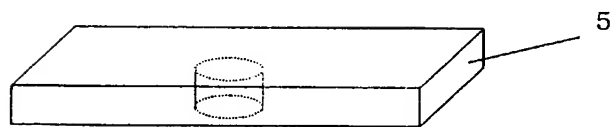
【図 1】



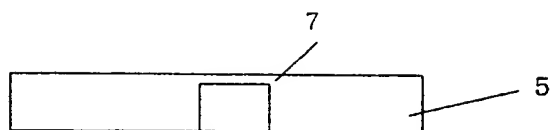
【図 2】



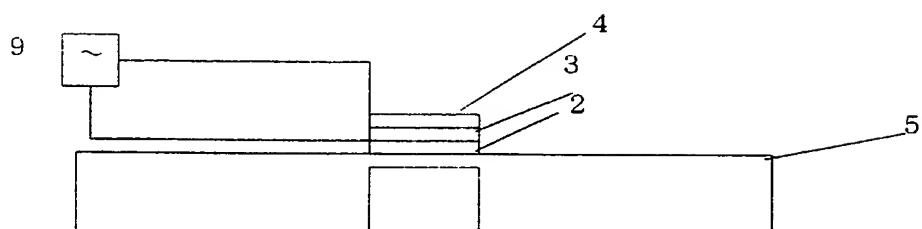
【図 3】



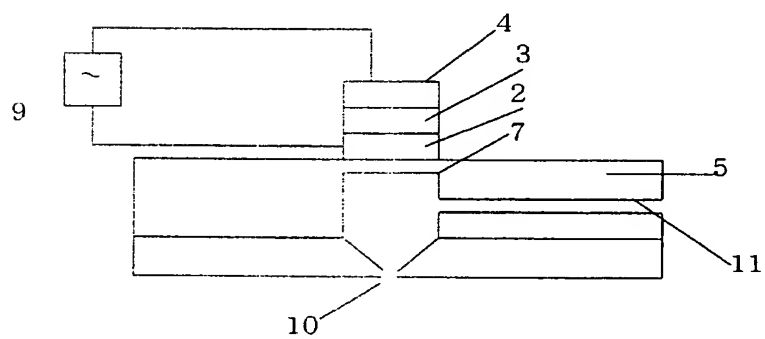
【図 4】



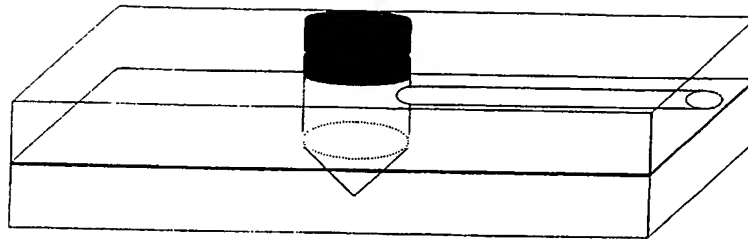
【図 5】



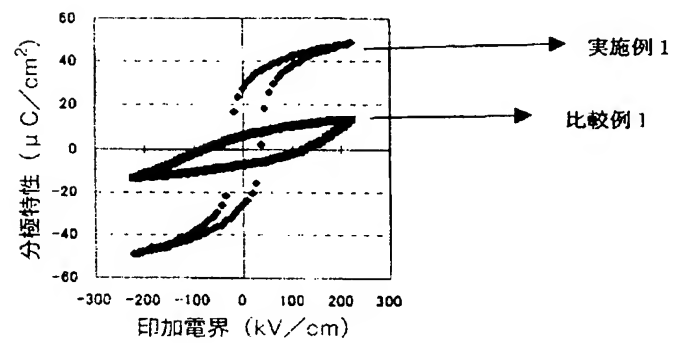
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 厚膜で形成されており、表面形態の不均一部分が少なく、かつ良好な圧電特性を保持した圧電体素子、および本素子を用いたインクジェット式記録ヘッドの製造方法、および圧電体素子形成用組成物の提供。

【解決手段】 圧電体素子を形成するための有機金属化合物溶液よりなる圧電体素子形成用組成物において、該溶液中の安定化剤として、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセンを使用する。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 7 5 5 9 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 0 0 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

氏 名

キャノン株式会社

特願 2002-275599

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[391003598]

1. 変更年月日

1990年12月18日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市都島区東野田町3丁目2番33号

氏 名

富士化学株式会社